

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

12.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 3月 1日
Date of Application:

出願番号 特願2004-055611
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2004-055611]

出願人 宇部興産株式会社
Applicant(s):

2005年 1月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋

【審査員】 特許願
【整理番号】 TTP100993
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07F 7/04
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社高分子研究所内
【氏名】 吉清 元造
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社高分子研究所内
【氏名】 田中 康裕
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社高分子研究所内
【氏名】 町田 利一
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社高分子研究所内
【氏名】 佐藤 博
【特許出願人】
【識別番号】 000000206
【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
【代表者】 常見 和正
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-315705
【出願日】 平成15年 9月 8日
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 012254
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【審査名】特許請求の範囲

【請求項1】

第1段で、 SiX_4 （但し、Xはハロゲンである。）で示されるテトラハロシランと $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ （但し、 R^1 は炭素数1～4の炭化水素基である。）で示されるテトラアルコキシシランとを反応させて $\text{XSi}(\text{OR}^1)_3$ で示されるトリアルコキシハロシランを得た後、第2段で R^2_2NH （但し、 R^2 は炭素数1～4の炭化水素基である。）で示されるジアルキルアミンを反応させることを特徴とする、 $\text{R}^2_2\text{NSi}(\text{OR}^1)_3$ で示されるトリアルコキシジアルキルアミノシランの製造方法。

【請求項2】

該第1段の反応を、酸触媒の存在下で行うことを特徴とする請求項1に記載のトリアルコキシジアルキルアミノシランの製造方法。

【請求項3】

該第1段の反応で得られた反応混合物を単離精製すること無く、ジアルキルアミンと反応させることを特徴とする請求項1-2に記載のトリアルコキシジアルキルアミノシランの製造方法。

【請求項4】

該 SiX_4 、 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ 、 R^2_2NH 、 $\text{XSi}(\text{OR}^1)_3$ および $\text{R}^2_2\text{NSi}(\text{OR}^1)_3$ におけるXがクロルであり、かつ、 R^1 および R^2 がエチルであることを特徴とする請求項1-3に記載のトリアルコキシジエチルアミノシランの製造方法。

【審査員】 明細書

【発明の名称】 シラン化合物の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルコキシ（ジアルキルアミノ）シランの新規な製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

アルコキシ（ジアルキルアミノ）シランは、アミノ基の導入にアルコキシシランにグリニヤール試薬を反応させる方法以外に、ハロゲン化アルコキシシランを原料として製造する方法が知られている。

【0003】

上記のハロゲン化アルコキシシランの製造方法としては、従来、非特許文献1（J. A. m. C h e m. S o c. , 68巻, 70ページ, 1946年）並びに非特許文献2（K h i m i y a i I n d u s t r i y a, 6号, 248ページ, 1983年）において、テトラクロロシランとアルコールを反応させて製造する方法が開示されている。例えば非特許文献2において、ハロゲン化アルコキシシランとしてクロロエトキシシラン類のうち、エトキシ基を1つ導入したトリクロロエトキシシランは90%、2つ導入したジクロロジエトキシシランは95%の収率で得られるが、3つ導入したトリエトキシクロロシランでは80%と低収率になることが示されている。さらに記載の反応条件は反応温度が100℃以上であり、より低温であることが望まれる。

【0004】

一方、特許文献1（特開平5-310751号公報）においては、テトラクロロシランとテトラアルコキシシランを反応させて製造する方法が提案されている。実施例の収率は高々60から75%で、より高い収率で得られる方法が望まれている。

【0005】

さらに、クロロトリエトキシシランについては、非特許文献3（Zhurnal Obshchey Khimii, 65巻, 1142ページ, 1995年）において、0.02~1.0wt%のエタノール存在下でテトラクロロシランとテトラアルコキシシランを40℃の加温条件下20時間反応させて、 $C_1Si(OEt)_3$ が原料組成中の C_1 を基準にすると最高90%の収率で得られることが開示されている。しかしながら前項までに例示した収率と同様に、コスト計算上より重要である原料組成中の Si を基準にすると82%であり、より高い収率が望まれていることに変わりは無い。また、加温することなく実施できることが望ましい。

【0006】

また、非特許文献4（Trudy Instituta -Moskovskii Khimiko-Tekhnologcheskii Institut imeni D. I. Mendeleva (1972), No. 70 140-2）には、 $C_1Si(OEt)_3$ と Et_2NH とを反応させて $Et_2NSi(OEt)_3$ がえられることが報告されている。

しかしながら一旦 $C_1Si(OEt)_3$ を単離精製することは少なからず物質損失を引き起こし、さらには精製工程が増加するので好ましくない。

【0007】

【特許文献1】特開平5-310751号公報

【非特許文献1】J. Am. Chem. Soc. , 68巻, 70ページ, 1946年

【非特許文献2】Khimika i Industriya, 6号, 248ページ, 1983年

【非特許文献3】（Zhurnal Obshchey Khimii, 65巻, 1142ページ, 1995年）

【非特許文献4】Trudy Instituta -Moskovskii Kh

imiko-Tekhnologcheskii Institut imeni
D. I. Mendeleeva (1972), No. 70 140-2

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

すなわち、本発明の目的は、上記した従来技術の問題点を解決し、トリアルコキシ（ジアルキルアミノ）シランの新規な製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

すなわち、本発明は、第1段で、 SiX_4 （但し、Xはハロゲンである。）で示されるテトラハロシランと $Si(OR^1)_4$ （但し、 R^1 は炭素数1～4の炭化水素基である。）で示されるテトラアルコキシシランとを反応させて $XSi(OR^1)_3$ で示されるトリアルコキシハロシランを得た後、第2段で R^2_2NH （但し、 R^2 は炭素数1～4の炭化水素基であり、一つのN上の2つの R^2 は同一であっても異なっていても良い。）で示されるジアルキルアミンを反応させることを特徴とする、 $R^2_2NSi(OR^1)_3$ で示されるトリアルコキシ（ジアルキルアミノ）シランの製造方法に関する。

【0010】

また、本発明は、第1段で、 SiX_4 （但し、Xはハロゲンである。）で示される該第1段の反応を、酸触媒の存在下で行うことを特徴とする上記のトリアルコキシ（ジアルキルアミノ）シランの製造方法に関する。

【0011】

また、本発明は、該第1段の反応で得られた反応混合物を単離精製すること無く、ジアルキルアミンと反応させることを特徴とする上記のトリアルコキシ（ジアルキルアミノ）シランの製造方法に関する。

【0012】

また、本発明は、該 SiX_4 、 $Si(OR^1)_4$ 、 R^2_2NH 、 $XSi(OR^1)_3$ および $R^2_2NSi(OR^1)_3$ におけるXがクロルであり、かつ、 R^1 および R^2 がエチルであることを特徴とする上記のトリアルコキシ（ジエチルアミノ）シランの製造方法に関する。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、トリアルコキシ（ジアルキルアミノ）シランを、高収率で提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明のハロゲン化アルコキシシランの製造方法で用いられる SiX_4 （但し、Xはハロゲンである。）で示されるテトラハロシランとしては、テトラフルオロシラン、テトラクロロシラン、テトラブロモシランなどが挙げられる。中でも、テトラクロロシランが好ましい。

【0015】

$Si(OR^1)_4$ で示されるテトラアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブロボキシシラン、テトラブロキシシランなどが挙げられる。中でも、テトラエトキシシランが好ましい。

【0016】

SiX_4 と $Si(OR^1)_4$ との反応は、溶媒を用いなくても進行するが、原料および反応生成物と反応しないような溶媒を用いて行うことができる。溶媒を用いる場合、溶媒としては、n-ヘプタン、トルエン、ジエチルエーテルなどが挙げられる。

【0017】

反応温度は、-20～200℃が好ましく、0～120℃がより好ましく、さらには10～30℃が、加温または冷却設備を必要としない観点からも最も好ましい。反応時間は

通常0.25～120hrでテトラハロシランおよびテトラアルコキシシランおよび触媒および溶媒の種類と量、および反応温度などによって制御でき、0.25～3hrとするのが好ましい。また、場合によれば、-20～5℃で0.25～24hr反応した後、10～30℃で0.25～120hr反応することが好ましい。

【0018】

SiX₄とSi(OR)₄の割合は、XSi(OR)₃を目的とする場合、SiX₄ : Si(OR)₄ = 1 : 2.6～1 : 3.8が好ましく、1 : 3.0～1 : 3.4がより好ましい。

【0019】

反応は、無触媒でも進行するが、反応時間短縮などの効果があるので酸触媒を用いることができる。酸触媒はルイス酸でもブレンステッド酸でも良い。ルイス酸としては塩化アルミ、塩化チタン、フッ化ホウ素などが挙げられる。ブレンステッド酸としては、ハロゲン化水素（例えば塩化水素）、カルボン酸（例えばトリフルオロ酢酸）、スルホン酸（例えばp-トルエンスルホン酸）、ポリリン酸などが挙げられる。中でも塩化水素が好ましい。ハロゲン化水素を用いる場合、直接反応器にハロゲン化水素ガスを導入しても良いが、テトラアルコキシシランと同じアルコキシ基からなるアルコールとテトラハロシランから反応系中で発生させるのが簡便で好ましい。

酸の添加量は、反応系中の総Si量に対して、10⁻⁵～20モル%が好ましく、10⁻²～15モル%が特に好ましい。

【0020】

SiX₄とSi(OR)₄との反応で得られたXSi(OR)₃は、単離することなく、R²₂NHで表されるジアルキルアミンと反応させてトリアルコキシ（ジアルキルアミノ）シランを得ることができる。

R²₂NHとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、メチルエチルアミンなどが挙げられる。中でも、ジエチルアミンが好ましい。

XSi(OR)₃とR²₂NHとの反応では、R²₂NHが安価であれば、反応により生成するHXの捕捉も兼ねて大過剰のR²₂NHを用いる方法が簡便で好ましい。過剰のR²₂NHを用いない場合には、反応により生成するHXの捕捉を目的としてトリエチルアミンなどの3級アミンを混合することができる。反応温度は、-20～200℃が好ましく、0～120℃がより好ましく、さらには10～30℃が、加温または冷却設備を必要としない観点から最も好ましい。反応時間は0.25～120hrとすることができ、0.25～3hrが好ましい。

【0021】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。

【実施例】

【0022】

市販のSi(OEt)₄ 0.145molとEtOH 0.020molをあらかじめ内部を窒素雰囲気にした100mlのフラスコに入れ、室温で攪拌しながらSiCl₄ 0.050molを滴下した。EtOHを反応に用いた場合、SiCl₄と反応し、形式的に4EtOH + SiCl₄ → Si(OEt)₄ + 4HClに従って、系中でSi(OEt)₄とHClが発生する。この式による物質変換を基に、実質的な原料組成を計算すると、SiCl₄ : Si(OEt)₄ = 1 : 3.33、触媒量は10モル%となる。終夜放置後、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、C₁Si(OEt)₃が仕込みのSi基準で86%生成していた。別途あらかじめ内部を窒素雰囲気にした1000mlのフラスコ中にジエチルアミン80mlと脱水ヘプタン500mlを入れ、この溶液に得られた反応混合物を滴下し、室温で2時間攪拌後、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、仕込みのSi基準でEt₂NSi(OEt)₃が75%生成していた。

【0023】

（参考例1）市販のC₁Si(OEt)₃（ガスクロマトグラフィー純度96%）0.0

50 molとジエチルアミン0.050 molをトリエチルアミン0.10 molの存在下100mlのヘブタン中室温で終夜反応させたところ、目的のトリエトキシ（ジエチルアミノ）シランを93%とテトラエトキシシランを6%含む混合物が生成していることをガスクロマトグラフィーで確認した。

【0024】

前2項の結果より、連続反応の2工程目のアミノ化反応は、ガスクロマトグラフィー分析の精度などを勘案して、93±3%程度で進行すると判断できる。実質的に連続反応の1工程目の収率が、全体としての収率を左右する大きな要因となるのは明らかである。よって以下の参考例では、連続反応の第1工程について記述する。

【0025】

(参考例2)

市販のSi(OEt)₄ 0.150 molとEtOH 0.020 molをあらかじめ内部を窒素雰囲気にした100mlのフラスコに入れ、室温で攪拌しながらSiCl₄ 0.050 molを滴下した。実質的原料組成はSiCl₄ : Si(OEt)₄ = 1 : 3.44、触媒量は10モル%となる。終夜放置後、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、仕込みのSi基準でC₁Si(OEt)₃が82%生成し、Si(OEt)₄が11%残存していた。

【0026】

(参考例3)

参考例2のSi(OEt)₄ 0.150 molのかわりにSi(OEt)₄ 0.170 mol使用した以外は同様に反応させた。実質的原料組成はSiCl₄ : Si(OEt)₄ = 1 : 3.89、触媒量は9モル%となる。生成物分析の結果、仕込みのSi基準でC₁Si(OEt)₃が77%生成し、Si(OEt)₄が19%残存していた。

【0027】

(参考例4)

比較例3のSi(OEt)₄ 0.150 molのかわりにSi(OEt)₄ 0.155 mol使用した以外は同様に反応させた。実質的原料組成はSiCl₄ : Si(OEt)₄ = 1 : 3.56、触媒量は10モル%となる。生成物分析の結果仕込みのSi基準で、C₁Si(OEt)₃が79%生成し、Si(OEt)₄が12%残存していた。

【0028】

(参考例5)

参考例2のSi(OEt)₄ 0.150 molのかわりにSi(OEt)₄ 0.140 mol使用した以外は同様に反応させた。実質的原料組成はSiCl₄ : Si(OEt)₄ = 1 : 3.22、触媒量は11モル%となる。生成物分析の結果仕込みのSi基準で、C₁Si(OEt)₃が81%生成し、Si(OEt)₄が13%残存していた。

【0029】

(参考例6)

参考例2のSi(OEt)₄ 0.150 molのかわりにSi(OEt)₄ 0.135 mol使用した以外は同様に反応させた。実質的原料組成はSiCl₄ : Si(OEt)₄ = 1 : 3.11、触媒量は11モル%となる。生成物分析の結果仕込みのSi基準で、C₁Si(OEt)₃が85%生成し、Si(OEt)₄が10%残存していた。

【0030】

(参考例7)

参考例2のSi(OEt)₄ 0.150 molのかわりにSi(OEt)₄ 0.130 mol使用した以外は同様に反応させた。実質的原料組成はSiCl₄ : Si(OEt)₄ = 1 : 3.00、触媒量は11モル%となる。生成物分析の結果仕込みのSi基準で、C₁Si(OEt)₃が84%生成し、Si(OEt)₄が11%残存していた。

【0031】

(参考例8)

参考例2のSi(OEt)₄ 0.150 molのかわりにSi(OEt)₄ 0.11

5 mol 使用した以外は同様に反応させた。実質的原料組成は $\text{SiCl}_4 : \text{Si(OEt)}_4 = 1 : 2.67$ 、触媒量は 12 モル% となる。生成物分析の結果仕込みの Si 基準で、 ClSi(OEt)_3 が 75 % 生成し、 Si(OEt)_4 が 7 % 残存していた。

【0032】

(参考例9)

市販の Si(OEt)_4 0.167 mol とトリフルオロ酢酸 0.020 mol をあらかじめ内部を窒素雰囲気にした 100 ml のフラスコに入れ、室温で攪拌しながら SiCl_4 0.050 mol を滴下した。原料組成は $\text{SiCl}_4 : \text{Si(OEt)}_4 = 1 : 3.33$ 、触媒量は 9 モル% となる。終夜放置後、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると仕込みの Si 基準で、 ClSi(OEt)_3 が 73 % 生成し、 Si(OEt)_4 が 16 % 残存していた。

【0033】

(参考例10)

参考例9のトリフルオロ酢酸 0.020 mol のかわりに酢酸 0.020 mol 用いた以外は同様に反応させた。終夜放置後、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると仕込みの Si 基準で、 ClSi(OEt)_3 が 61 % 生成し、 Si(OEt)_4 が 20 % 残存していた。

【0034】

(参考例10)

参考例9のトリフルオロ酢酸 0.020 mol のかわりに硫酸担持シリカ（硫酸量として 0.010 mol）を用いた以外は同様に反応させた。終夜放置後、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると仕込みの Si 基準で、 ClSi(OEt)_3 が 27 % 生成し、 Si(OEt)_4 が 18 % 残存していた。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 従来技術の問題点を解決し、トリアルコキシ（ジアルキルアミノ）シランの新規な製造方法を提供する。

【解決手段】 第1段で、 SiX_4 （但し、Xはハロゲンである。）で示されるテトラハロシランと $Si(OR^1)_4$ （但し、 R^1 は炭素数1～4の炭化水素基である。）で示されるテトラアルコキシシランとを反応させて $Si(OR^1)_3$ で示されるトリアルコキシハロシランを得た後、第2段で R^2_2NH （但し、 R^2 は炭素数1～4の炭化水素基である。）で示されるジアルキルアミンを反応させることを特徴とする、 $R^2_2NSi(OR^1)_3$ で示されるトリアルコキシジアルキルアミノシランの製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-055611
受付番号	50400327812
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 3月 4日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成16年 3月 1日
-------	-------------

特願 2004-055611

出願人履歴情報

識別番号 [000000206]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日

[変更理由] 住所変更

住所 山口県宇部市大字小串1978番地の96
氏名 宇部興産株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/012839

International filing date: 03 September 2004 (03.09.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-055611
Filing date: 01 March 2004 (01.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse